

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

KOJIMA, Seiji
 Atsuta Daidoseimei Bldg. 2F
 7-26, Jingu 3-chome, Atsuta-ku
 Nagoya-shi, Aichi 456-0031
 Japan

Date of mailing (day/month/year) 03 October 2003 (03.10.03)	To: KOJIMA, Seiji Atsuta Daidoseimei Bldg. 2F 7-26, Jingu 3-chome, Atsuta-ku Nagoya-shi, Aichi 456-0031 Japan
Applicant's or agent's file reference FP0237PC-NT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP03/06231	International filing date (day/month/year) 19 May 2003 (19.05.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 18 November 2002 (18.11.02)
Applicant NGK SPARK PLUG CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
18 Nove 2002 (18.11.02)	2002/334312	JP	08 Augu 2003 (08.08.03)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.90.90	Authorized officer Michelle LAVERGNE (Fax 338 9090) Telephone No. (41-22) 338 8268
--	--

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

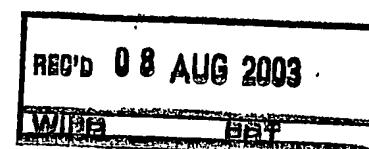
19.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2002年11月18日



出願番号
Application Number:

特願2002-334312

[ST. 10/C] :

[JP2002-334312]

出願人
Applicant(s):

日本特殊陶業株式会社

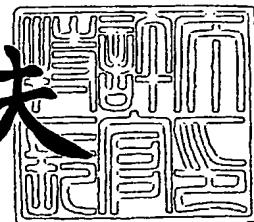


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2756
【提出日】 平成14年11月18日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01C 7/04
【発明者】
【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
【氏名】 長曾我部 孝昭
【発明者】
【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
【氏名】 岩谷 雅樹
【発明者】
【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
【氏名】 山田 直樹
【特許出願人】
【識別番号】 000004547
【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100094190
【弁理士】
【氏名又は名称】 小島 清路
【電話番号】 052-682-8361

【選任した代理人】

【識別番号】 100111752

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 直也

【電話番号】 052-682-8361

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-351714

【出願日】 平成13年11月16日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019471

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712311

【包括委任状番号】 0102808

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 サーミスタ素子用焼結体及びその製造方法並びに温度センサ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sr、Y、Mn、Al、Fe、Si及びOを含有するサーミ
スタ素子用焼結体であって、ペロブスカイト型酸化物、ガーネット型酸化物の各
結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なく
とも一方の結晶相を含有することを特徴とするサーミスタ素子用焼結体。

【請求項2】 粉末X線回折分析により、上記ペロブスカイト型酸化物は、
YFeO₃及び/又はYA₁O₃として同定され、上記ガーネット型酸化物は、
Y₃Al₅O₁₂及び/又はY₃Al₂Fe₃O₁₂として同定される請求項1
に記載のサーミスタ素子用焼結体。

【請求項3】 上記ペロブスカイト型酸化物及び/又は上記ガーネット型酸
化物のYサイトにはSrが、AlサイトにはMn及び/又はFeが、Feサイト
にはAl及び/又はMnがそれぞれ固溶している請求項1又は2に記載のサーミ
スタ素子用焼結体。

【請求項4】 Srのモル数をx、Yのモル数を1-x、Mnのモル数をy
、Alのモル数をz、Feのモル数を1-y-zとすると、0.090≤x≤0
. 178、0.090≤y≤0.178、z≥0.275、及び1-y-z≥0
. 025の各範囲にある請求項1乃至3のいずれかに記載のサーミスタ素子用焼
結体。

【請求項5】 Sr、Y、Mn、Al、Fe、Si及びOを含有し、Crを
含有しないサーミスタ素子用焼結体であって、

Srのモル数をx、Yのモル数を1-x、Mnのモル数をy、Alのモル数を
z、Feのモル数を1-y-zとすると、0.090≤x≤0.178、0.0
90≤y≤0.178、z≥0.275、1-y-z≥0.025の各範囲にあ
ることを特徴とするサーミスタ素子用焼結体。

【請求項6】 Sr、Y、Mn、Al及びFeの各元素を含む各原料粉末を
混合し、仮焼して仮焼粉末とし、その後、該仮焼粉末と、少なくともSi元素を
含む焼結助剤と、を混合したサーミスタ合成粉末を成形し、次いで、得られた成

形体を焼成することにより、ペロプスカイト型酸化物、ガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-A1系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を得ることを特徴とするサーミスタ素子用焼結体の製造方法。

【請求項7】 Sr、Y、Mn、A1及びFeの各元素を含む各原料粉末を混合し、仮焼して仮焼粉末とし、その後、該仮焼粉末と焼結助剤とを混合したサーミスタ合成粉末を成形し、次いで、得られた成形体を焼成することにより、

Srのモル数をx、Yのモル数を1-x、Mnのモル数をy、A1のモル数をz、Feのモル数を1-y-zとした場合、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、 $1-y-z \geq 0.025$ の各範囲にあるサーミスタ素子用焼結体を得ることを特徴とするサーミスタ素子用焼結体の製造方法。

【請求項8】 請求項1乃至5のいずれかに記載のサーミスタ素子用焼結体を用いてなることを特徴とする温度センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、広い温度範囲において優れた温度検知性能を有するサーミスタ素子用焼結体及びその製造方法並びに温度センサに関する。更に詳しくは、上限温度が1000°C程度であり、下限温度が300°C以下、より好ましくは200°C以下、更に好ましくは100°C以下の温度検知が熱履歴に対して安定なサーミスタ素子用焼結体及びその製造方法並びに温度センサに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、電子機器の温度補償や温度を検出する用途において、サーミスタ素子が広く用いられている。サーミスタ素子を温度検出に用いる場合、サーミスタ素子を構成するサーミスタ素子用焼結体に求められる性能としては、(1) B定数が小さいこと、(2) 热履歴に対して抵抗変化が小さいこと、そして、(3) 抵抗値のばらつきが小さいことである。ここでB定数とは、所定の温度範囲に対

する抵抗変化を示す指標であり、その値が小さいほど、温度変化に対する抵抗変化が小さいことを意味する。そして、上述した性能を有するサーミスタ素子用焼結体から形成されるサーミスタ素子は、（1）検知温度範囲が広く、（2）耐熱性に優れ、（3）温度検知精度が優れたものとなる。

【0003】

サーミスタ素子用焼結体としては、300～1000°Cの温度領域において安定した抵抗温度特性を示す、(Y, Sr)(Cr, Fe, Ti)O₃を主成分とする焼結体が開示されている（例えば、特許文献1等）。この特許文献1に開示されているサーミスタ素子用焼結体の抵抗温度特性は、300°Cで約100kΩ、900°Cで約80Ωの抵抗値を示し、300～900°CにおけるB定数が約8000Kである。しかし、焼結体の構成元素としてTiを含有するためにB定数が大きくなる傾向にあり、200°C以下の温度では抵抗値はMΩ台と大きく、絶縁抵抗との識別がつかず、温度検知ができない抵抗温度特性となっている。

尚、上記組成を構成する元素の含有割合を変化させることによって、例えば、100°C付近の温度が検知できるように100°Cにおける抵抗値を、絶縁抵抗と識別可能な500kΩ以下とすることも可能ではある。しかし、その場合、100°C程度の高い温度に繰り返しあるいは長時間連続的に晒されるといったような熱履歴によって、サーミスタ素子（サーミスタ焼結体）の抵抗温度特性の安定性が損なわれる傾向にある。また、構成成分であるCr元素は揮発しやすいため、その揮発量の多少により素子の抵抗温度特性がばらつくといった問題点があった。

【0004】

また、Y(Cr, Mn)O₃+Y₂O₃を主成分とするサーミスタ素子用焼結体も開示されている（例えば、特許文献2、特許文献3参照）。これらの焼結体にはCrを含有しているために、抵抗温度特性のばらつきは避けられない。

このように、300°C以下、好ましくは100～1000°C程度の温度範囲において優れた温度検知性能を有し、熱履歴の前後において抵抗値の変化の小さいサーミスタ素子用焼結体が求められている。

【0005】

【特許文献1】

特許第3254595号公報

【特許文献2】

特開平11-251108号公報

【特許文献3】

特開2002-124403号公報

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は上記従来の問題点を解決するものであり、300℃以下、好ましくは100℃付近から温度検知可能な特性を有し、熱履歴の前後において抵抗値の変化の小さいサーミスタ素子用焼結体及びその製造方法並びに温度センサを提供することを目的とする。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明は以下の通りである。

[1] Sr、Y、Mn、Al、Fe、Si及びOを含有するサーミスタ素子用焼結体であって、ペロブスカイト型酸化物、ガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有することを特徴とするサーミスタ素子用焼結体。

[2] 粉末X線回折分析により、上記ペロブスカイト型酸化物は、 $YFeO_3$ 及び／又は YA_1O_3 として同定され、上記ガーネット型酸化物は、 $Y_3A_1_5O_{12}$ 及び／又は $Y_3A_1_2Fe_3O_{12}$ として同定される上記[1]に記載のサーミスタ素子用焼結体。

[3] 上記ペロブスカイト型酸化物及び／又は上記ガーネット型酸化物のYサイトにはSrが、AlサイトにはMn及び／又はFeが、FeサイトにはAl及び／又はMnがそれぞれ固溶している上記[1]又は[2]に記載のサーミスタ素子用焼結体。

[4] Srのモル数をx、Yのモル数を1-x、Mnのモル数をy、Alのモル数をz、Feのモル数を1-y-zとすると、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、

$0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、及び $1 - y - z \geq 0.025$ の各範囲にある上記 [1] 乃至 [3] のいずれかに記載のサーミスタ素子用焼結体。

[5] Sr、Y、Mn、Al、Fe、Si及びOを含有し、Crを含有しないサーミスタ素子用焼結体であって、

Srのモル数をx、Yのモル数を $1 - x$ 、Mnのモル数をy、Alのモル数をz、Feのモル数を $1 - y - z$ とすると、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、 $1 - y - z \geq 0.025$ の各範囲にあることを特徴とするサーミスタ素子用焼結体。

[6] Sr、Y、Mn、Al及びFeの各元素を含む各原料粉末を混合し、仮焼して仮焼粉末とし、その後、該仮焼粉末と、少なくともSi元素を含む焼結助剤と、を混合したサーミスタ合成粉末を成形し、次いで、得られた成形体を焼成することにより、ペロブスカイト型酸化物、ガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を得ることを特徴とするサーミスタ素子用焼結体の製造方法。

[7] Sr、Y、Mn、Al及びFeの各元素を含む各原料粉末を混合し、仮焼して仮焼粉末とし、その後、該仮焼粉末と焼結助剤とを混合したサーミスタ合成粉末を成形し、次いで、得られた成形体を焼成することにより、

Srのモル数をx、Yのモル数を $1 - x$ 、Mnのモル数をy、Alのモル数をz、Feのモル数を $1 - y - z$ とした場合、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、 $1 - y - z \geq 0.025$ の各範囲にあるサーミスタ素子用焼結体を得ることを特徴とするサーミスタ素子用焼結体の製造方法。

[8] 上記 [1] 乃至 [5] のいずれかに記載のサーミスタ素子用焼結体を用いてなることを特徴とする温度センサ。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の第1の観点のサーミスタ素子用焼結体は、Sr、Y、Mn、Al、F

e、S i 及びOを含有し、ペロブスカイト型酸化物、ガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-A1系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するものである。つまり、本発明のサーミスタ素子用焼結体は、Ti元素、更には揮発し易いCr元素を含有しない構成であるため、B定数を小さくすることができ、且つ量産した場合にサーミスタ素子用焼結体（ひいてはサーミスタ素子）の抵抗温度特性のばらつきを抑制することができる。その結果、100°C付近から温度検知可能な特性を有し、熱履歴の前後において抵抗値の変化の小さいサーミスタ素子用焼結体とすることができます。尚、Cr元素、Ti元素は、全く含有されないことが望ましいが、製造に用いる原料に不純物として含まれる場合や製造時に混入される場合等で不可避的に含まれることがある。そのため、サーミスタ焼結体をEDSによる面分析（例えば、日本電子社製走査型電子顕微鏡「JED-2110型」を用いて加速電圧20kVで測定した場合）で実施したときにCr元素、Ti元素が検出されなければ、本明細書において「含有しない」と定義する。

【0009】

上記ペロブスカイト型酸化物は、 ABO_3 構造で表され、AサイトがSr及び/又はY、BサイトがMn、Al及びFeから選ばれる少なくとも1種である酸化物であり、具体的には、 $YFeO_3$ 、 $YA1O_3$ 、 $YMnO_3$ 、 $Y(Fe, A1)O_3$ 、 $Y(Fe, Mn)O_3$ 、 $Y(Mn, A1)O_3$ 、 $Y(Fe, Mn, A1)O_3$ 、 $(Y, Sr)FeO_3$ 、 $(Y, Sr)A1O_3$ 、 $(Y, Sr)MnO_3$ 、 $(Y, Sr)(Fe, A1)O_3$ 、 $(Y, Sr)(Fe, Mn)O_3$ 、 $(Y, Sr)(Mn, A1)O_3$ 、 $(Y, Sr)(Fe, Mn, A1)O_3$ 等が挙げられる。本発明のサーミスタ素子用焼結体には、ペロブスカイト型酸化物の結晶相として上記に例示した酸化物が1種単独で含まれていてもよいし、2種以上の組み合わせで含まれていてもよい。尚、上記 $Y(Fe, A1)O_3$ において、「(Fe, A1)」は、Bサイトを占めるFe及びA1のいずれか一方に、他方が固溶していることを示す。また、上記 $(Y, Sr)A1O_3$ において、「(Y, Sr)」は、Aサイトを占めるY及びSrのいずれか一方に、他方が固溶していることを示す。以下も同じである。

上記構成では、Aサイトを占めるYとSr、及びBサイトを占めるFeとMnとAlのイオン半径がそれぞれ近い値であるため、組成比を自由に変化させて、得られる素子の抵抗値やB定数を容易に調整することができる。

【0010】

また、上記ガーネット型酸化物は、化学式 $C_3D_5O_{12}$ で表され、CサイトがSr及び/又はYから、DサイトがMn、Al及びFeから選ばれる少なくとも1種である酸化物であり、具体的には、 $Y_3Fe_5O_{12}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_3Mn_5O_{12}$ 、 $Y_3(Fe, Al)_5O_{12}$ 、 $Y_3(Fe, Mn)_5O_{12}$ 、 $Y_3(Mn, Al)_5O_{12}$ 、 $Y_3(Fe, Mn, Al)_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3Fe_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3Mn_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3(Fe, Al)_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3(Fe, Mn)_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3(Mn, Al)_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3(Fe, Mn, Al)_5O_{12}$ 等が挙げられる。本発明のサーミスタ素子用焼結体には、ガーネット型酸化物の結晶相として上記に例示した酸化物が1種単独で含まれてもよいし、2種以上の組み合わせで含まれていてもよい。

尚、サーミスタ素子用焼結体において、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の結晶相が生成されていることは、粉末X線回折分析によって同定することができる。即ち、ペロブスカイト型酸化物として上記した $YFeO_3$ 及び YA_1O_3 の結晶相、ガーネット型酸化物として上記した $Y_3Al_5O_{12}$ 及び $Y_3Al_2Fe_3O_{12}$ の結晶相についても、粉末X線回折による分析によって同定することができる。

【0011】

本発明のサーミスタ素子用焼結体には、上記例示した酸化物の結晶相以外に、具体的にはSr系酸化物の結晶相が含有している。このSr系酸化物としては、Sr-Al系酸化物、Sr-Fe系酸化物が挙げられる。これらは1種単独で含まれてもよいし、2種以上の組み合わせで含まれてもよい。尚、本明細書において、「Sr-Al系酸化物」、「Sr-Fe系酸化物」とは、それぞれ、Sr元素とAl元素とからなる酸化物、Sr元素とFe元素とからなる酸化物の総称を指すものであって、Sr-Al-Fe系酸化物やSr-Al-Fe-Mn系酸化

物等を含むものである。本明細書では、サーミスタ焼結体に対しEDSによる面分析を行ったとき、Sr元素及びAl元素の平均濃度がその両元素を除く他の元素の平均濃度よりも多く検出されれば、「Sr-Al系酸化物の結晶相」を含有するものとみなすことにする。Sr-Fe系酸化物についても同様とする。

【0012】

本発明のサーミスタ素子用焼結体を構成する元素の好ましい組成は、Srのモル数をx、Yのモル数を $1-x$ 、Mnのモル数をy、Alのモル数をz、Feのモル数を $1-y-z$ とすると、好ましくは、 $0.095 \leq x \leq 0.175$ 、 $0.095 \leq y \leq 0.175$ 、 $z \geq 0.291$ 、 $1-y-z \geq 0.040$ 、且つ、 $A1/(A1+Fe)$ 即ち $z/(1-y) \geq 0.5$ であり、より好ましくは $0.126 \leq x \leq 0.166$ 、 $0.126 \leq y \leq 0.166$ 、 $z \geq 0.494$ 、 $1-y-z \geq 0.080$ 、且つ、 $z/(1-y) \geq 0.55$ である。尚、Siの含有割合（モル数）は特に限定されないが、通常、酸化物換算にて $1 \sim 25\text{mol}\%$ である。 $x < 0.090$ 且つ $y < 0.090$ では、 100°C における初期抵抗が大きくなり、絶縁に近い状態となり、一方、 $x > 0.178$ 且つ $y > 0.178$ では、素子の内部が空隙の多い組織となり導電特性を阻害し、特性が不安定になる傾向にある。また、 $z < 0.275$ では、素子の結晶粒子が粒成長して大きくなり過ぎて、初期抵抗のばらつきが大きくなる傾向を示す。 $1-y-z < 0.025$ では、熱履歴に対して抵抗変化が大きくなる傾向がある。

【0013】

本発明の第2の観点のサーミスタ素子用焼結体は、Sr、Y、Mn、Al、Fe、Si及びOを含有し、Crを含有しないサーミスタ素子用焼結体であって、Srのモル数をx、Yのモル数を $1-x$ 、Mnのモル数をy、Alのモル数をz、Feのモル数を $1-y-z$ とすると、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、 $1-y-z \geq 0.025$ の各範囲にあることを特徴とする。

上記各元素の好ましい含有割合は、上記第1の観点における説明と同様であり、Siの含有割合（モル数）についても同様である。

【0014】

上記第1及び第2の観点のサーミスタ素子用焼結体を構成する結晶粒子の平均粒子径は、好ましくは7μm以下、より好ましくは0.1～7μm、更に好ましくは0.1～3μmである。結晶粒子の平均粒子径が大きくなり過ぎると、狙いとする材料組成に対しズレを生じたサーミスタ焼結体が得られることがあり、特性の不安定化を招く傾向がある。

【0015】

本発明の第1の観点のサーミスタ素子用焼結体の製造方法は、Sr、Y、Mn、Al及びFeの各元素を含む各原料粉末を混合し、仮焼して仮焼粉末とし、その後、該仮焼粉末と、少なくともSi元素を含む焼結助剤と、を混合したサーミスタ合成粉末を成形する。そして、このようにして得られた成形体を焼成することで、ペロブスカイト型酸化物、ガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を得るのである。

【0016】

まず、出発原料としての原料粉末、即ち、Y、Sr、Fe、Mn及びAlの各元素を含む各化合物、例えば酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩等の粉末、好ましくは酸化物あるいは炭酸塩の粉末を、湿式混合等の方法で混合、乾燥した後、仮焼した後、仮焼粉末とする。その後、この仮焼粉末と焼結助剤とを混合し、粉碎して「サーミスタ合成粉末」を得る。尚、硫酸塩、硝酸塩を用いる場合には、水に溶解・混合した後に、加熱・重合し、乾燥させたものを仮焼して仮焼粉末とする手法が採用される。

【0017】

上記焼結助剤としては、Si元素を含むものを用いるものとし、例えば、SiO₂、CaSiO₃、SrSiO₃等が挙げられる。これらのうち、SiO₂が好ましい。また、これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。このSi元素を含む焼結助剤の配合量は、仮焼粉末全体を100質量部とした場合、通常、0.3～10質量部、好ましくは0.3～5質量部、更に好ましくは0.3～3質量部である。かかる範囲とすることにより、低温による焼成が可能となり、強度が大きく、高温安定性に優れた素子用焼結体とするこ

とができる。

【0018】

また、サーミスタ素子用焼結体を形成するために必要な上記原料粉末及び焼結助剤粉末の平均粒子径は特に限定されないが、通常、 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。粒子径が大きすぎると均一に混合されないことがあり、サーミスタ素子特性のばらつきが大きくなる要因となる。

【0019】

また、仮焼粉末に少なくともSi元素を含む焼結助剤を混合し、粉碎することで得られるサーミスタ合成粉末は、更にバインダー及び溶剤又は水と混合される。バインダーとしては特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等が挙げられる。上記バインダーの配合量は、上記粉末成分全量に対して、通常、5～20質量%、好ましくは10～20質量%である。尚、上記バインダーと混合する際の上記サーミスタ合成粉末の平均粒子径は、 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、これによって、均一に混合することができる。

【0020】

次いで、これらの混合物を乾燥、造粒して金型プレス成形に適した流動性の良好な成形用粉末を得る。そして、この成形用粉末を用いて、所定の形状に成形する。その後、この成形体を焼成することにより、ペロブスカイト型酸化物、ガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を得ることができる。焼成条件は特に限定されないが、好ましい温度は $1400 \sim 1700^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $1400 \sim 1650^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $1400 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ である。かかる範囲とすることにより、著しい結晶粒成長を抑制することができ、特性のばらつきを低減することができる。焼成時間は、通常、1～5時間、好ましくは1～2時間である。また、焼成雰囲気は特に限定されないが、通常、大気である。

【0021】

また、上記成形用粉末を用いて、サーミスタ素子とする場合には、この成形用粉末及び一対の電極（この電極を構成する材料としては、耐熱性に優れたPt、

Pt/Rh合金等が好ましい。)を用いて、所定の形状に成形する。その後、この一体化した成形体を焼成することにより、サーミスタ素子を得ることができる。焼成温度等は上記と同様であり、かかる範囲とすることにより、電極を構成する材料の劣化を抑制することもできる。

上記焼成は、サヤ内に素子を敷き詰めて蓋をして行うことで、特定成分の揮発を抑制することができ、また、Pt、Pt/Rh合金等の材料からなる板をサヤの底に敷いたり、焼結体と同じ材質からなるサヤを使用する等によってサヤへの成分の拡散を防止することができる。

【0022】

本発明のサーミスタ素子用焼結体あるいは上記サーミスタ素子は、上記焼成の後、必要に応じて、更に熱処理を行うことができる。その条件としては、例えば、800～1100℃、好ましくは850～1100℃、更に好ましくは900～1100℃の温度で、30時間以上、好ましくは100時間以上、更に好ましくは200時間以上である。かかる温度及び処理時間で熱処理を行うことにより、サーミスタ素子用焼結体の抵抗温度特性を更に安定化することができる。また、熱処理を行う場合の雰囲気は、大気雰囲気でも、大気以外の特別な雰囲気でもよい。更に、上記焼成処理を終えてからこの熱処理を行うまでの時間についても特に限定はなく、焼結体の温度が室温まで低下した後に行なうことが好ましい。

【0023】

本発明の第2の観点のサーミスタ素子用焼結体の製造方法は、Srのモル数をx、Yのモル数を1-x、Mnのモル数をy、Alのモル数をz、Feのモル数を1-y-zとした場合、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、 $1-y-z \geq 0.025$ の各範囲にあるサーミスタ素子用焼結体を得るものである。

即ち、Y、Sr、Fe、Mn及びAlの各元素を含む化合物から計算される各元素のモル数を考慮して原料粉末の組成を決定し、上記第1の観点の製造方法と同様にしてサーミスタ素子用焼結体を製造することができる。

【0024】

本発明のサーミスタ素子用焼結体を用いて得られるサーミスタ素子の一例を図

1に示す。サーミスタ素子2は、サーミスタ素子用焼結体1及び一对の電極9からなり、それぞれの電極9の一端側は、サーミスタ素子用焼結体1の内部に埋没している。素子の形状としては特に限定されず、ビード型以外に、ディスク型、ロッド型、ワッシャー型等のいずれであってもよい。

【0025】

本発明の温度センサは、上記サーミスタ素子用焼結体を用いてなるものである。また、サーミスタ素子用焼結体に電極が配設されたサーミスタ素子を用いてなるものであってもよい。温度センサの一例を図2に示す。図2は、自動車の排気ガス通路に設けられて排気ガス温度を検出するための温度センサの構造を示す部分破断側面図である。この温度センサは、サーミスタ素子2を有底筒状の金属チューブ3の内部に収容したものである。金属チューブ3は、その先端側3aが閉塞し、後端側3bが開放される。金属チューブ3の基端側3bには、フランジ4がアルゴン溶接される。フランジ4上には、六角ナット部5及びネジ部5bを有するナット5が回動自在に挿通される。フランジ4の基端側4aには、継手6がアルゴン溶接される。金属チューブ3、フランジ4及び継手6の内部には、一对のシーズ芯線7を内包するシーズ8が配置される。金属チューブ3の内部においてシーズ8の先端側8aへ突出するシーズ芯線7には、サーミスタ素子2がPt/Rh合金線9を介して接続される。金属チューブ3の先端側3aの内部には、酸化ニッケル製のペレット10が配置される。また、サーミスタ素子2の周囲にはセメント11が充填される。継手6の内部においてシーズ8の基端側8bへ突出するシーズ芯線7には、端子12を介して一对のリード線13が接続される。これらリード線13は、耐熱ゴム製の補助リング14に内包される。シーズ芯線7及びリード線13は互いにかしめ端子12により接続される。

【0026】

【実施例】

以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

〔1〕サーミスタ素子の製造

実施例1～31

Y_2O_3 粉末（純度99.9%以上、平均粒子径 $1.1\mu\text{m}$ ）、 SrCO_3 粉末（純度99.0%以上、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ ）、 Fe_2O_3 粉末（純度99.2%以上、平均粒子径 $0.9\mu\text{m}$ ）、 MnO_2 粉末（純度99.0%以上、平均粒子径 $1.2\mu\text{m}$ ）及び Al_2O_3 粉末（純度99.5%以上、平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ ）を用いて、 Sr のモル数を x 、 Y のモル数を $1-x$ 、 Mn のモル数を y 、 Al のモル数を z 、 Fe のモル数を $1-y-z$ とした場合に、 x 、 y 及び z が表1～3に示される値となるように秤量し、湿式混合した。その後、乾燥して粉末状とし、大気中、 1400°C で2時間仮焼した。次いで、この仮焼粉末100質量%に対して1質量%の焼結助剤（ SiO_2 粉末、平均粒子径 $1.5\mu\text{m}$ ）を更に添加して、湿式粉碎、乾燥し、サーミスタ合成粉末を得た。

その後、このサーミスタ合成粉末に対して主成分をポリビニルブチラールとするバインダーを20質量%添加して混合、乾燥し、整粒して、造粒粉末を得た。

次いで、この造粒粉末を用いて、金型成型法にてプレス成形（プレス圧； 4500kg/cm^3 ）して図1に示す一対の電極の一端側が埋設された六角形状（厚さ 1.24mm ）の成形体を得て、大気中、 1550°C で1時間焼成して、実施例1～31のサーミスタ素子を製造した。

【0027】

比較例1

Y_2O_3 粉末（純度99.9%以上、平均粒子径 $1.1\mu\text{m}$ ）、 SrCO_3 粉末（純度99.0%以上、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ ）、 Cr_2O_3 粉末（純度99.3%以上、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ ）、 Fe_2O_3 粉末（純度99.2%以上、平均粒子径 $0.9\mu\text{m}$ ）及び TiO_2 粉末（純度99.2%以上、平均粒子径 $1.8\mu\text{m}$ ）を用いて、 Sr のモル数を x 、 Y のモル数を $1-x$ 、 Fe のモル数を y 、 Ti のモル数を z 、 Cr のモル数を $1-y-z$ とした場合に、 x 、 y 及び z が表3に示される値となるように秤量した以外は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を得た。

【0028】

[2] サーミスタ素子の評価

2-1. 組織観察

実施例1～31で得られたサーミスタ素子を構成するサーミスタ焼結体の組織観察を、日本電子社製走査型電子顕微鏡「JED-2110型」を用いて加速電圧20kV、倍率2000倍で行った。この観察から、結晶の平均粒子径を算出した。その結果を表1及び表2に示す。また、得られた組織の反射電子像の例を実施例4及び18について図4及び図5に示す。

【0029】

2-2. 結晶相の分析

実施例1～31で得られたサーミスタ素子を構成するサーミスタ焼結体の粉末X線回折分析、及びEDS分析し、各焼結体に存在する結晶相を求めた。その結果を表1及び表2に示す。また、得られたX線回折パターンの例を実施例4及び18について図6及び図7に示す。

【0030】

【表1】

表1

	x	y	z	$Al/(Al+Fe)$ (%)	結晶の 平均粒子 径 (μm)	ベロブスカイト型 化合物結晶相	ガーネッジ型 化合物結晶相	他の結晶相
実施例1	0.116	0.116	0.227	0.657	26	10	Y ₃ Al ₂ Fe ₃ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O
実施例2	0.111	0.111	0.260	0.629	29	8	Y ₃ Al ₂ Fe ₃ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O
実施例3	0.106	0.106	0.291	0.602	33	7	Y ₃ Al ₂ Fe ₃ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O
実施例4	0.102	0.102	0.320	0.578	36	7	Y ₃ Al ₂ Fe ₃ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O
実施例5	0.098	0.098	0.346	0.556	38	5	Y ₃ Al ₂ Fe ₃ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O
実施例6	0.095	0.095	0.370	0.536	41	4	Y ₃ Al ₂ Fe ₃ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O
実施例7	0.110	0.110	0.370	0.520	42	4	Y ₃ Al ₂ Fe ₃ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O
実施例8	0.221	0.221	0.369	0.410	47	4	Y ₃ Al ₂ Fe ₃ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O
実施例9	0.192	0.192	0.451	0.357	56	3	Y ₃ Al ₂ Fe ₃ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O
実施例10	0.181	0.181	0.484	0.336	59	3	Y ₃ Al ₂ Fe ₃ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O
実施例11	0.170	0.170	0.513	0.316	62	3	Y ₃ Al ₂ Fe ₃ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O
実施例12	0.106	0.106	0.414	0.480	46	4	Y ₃ Al ₂ Fe ₃ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O
実施例13	0.126	0.126	0.494	0.380	57	3	Y ₃ Al ₂ Fe ₃ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O
実施例14	0.149	0.149	0.581	0.270	68	1	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例15	0.161	0.161	0.629	0.210	75	≤1	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例16	0.175	0.175	0.685	0.140	83	≤1	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O

【0031】

【表2】

表2

	x	y	z	1-y-z	Al/(Al+Fe) (%)	結晶の 平均粒子 径(μm)	ペロブスカイト型 化合物結晶相	ガーネット型 化合物結晶相	他の液晶相
実施例17	0.148	0.148	0.672	0.180	79	≤1	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例18	0.157	0.157	0.713	0.130	85	≤1	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例19	0.160	0.160	0.730	0.110	87	≤1	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例20	0.162	0.162	0.738	0.100	88	≤1	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例21	0.164	0.164	0.746	0.090	89	≤1	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例22	0.166	0.166	0.754	0.080	90	≤1	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例23	0.153	0.153	0.767	0.080	91	≤1	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例24	0.140	0.140	0.780	0.080	91	≤1	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例25	0.127	0.127	0.793	0.080	91	≤1	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例26	0.084	0.084	0.836	0.080	91	2	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例27	0.173	0.173	0.787	0.040	95	≤1	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例28	0.087	0.087	0.873	0.040	96	1	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例29	0.071	0.071	0.889	0.040	96	2	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例30	0.046	0.046	0.914	0.040	96	4	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
実施例31	0.137	0.137	0.853	0.010	99	1	YAlO ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Sr-Al-O, Si-O
比較例1	0.070	0.219	0.050	0.731	-	3	-	-	-

(注) 比較例1におけるx, y, z及び1-y-zは、それぞれSr, Fe, Ti及びCrのモル数を示す。

2-3. 性能試験（抵抗値の測定、B定数及びB定数のばらつきの測定）

実施例1～31及び比較例1で得られたサーミスタ素子50個の抵抗値（kΩ）を、100、300、600及び900℃において初期抵抗値として測定した。そして、得られた抵抗値に基づいて、下記式（1）によりB定数（K）を算出した。表に記載の数値は50個のデータの中央値に相当する素子の特定で、その実施例の代表値として示している。

$$B\text{定数} = \ln(R/R_0) / (1/T - 1/T_0) \quad \dots (1)$$

R；絶対温度T（K）のときの抵抗値（kΩ）

R₀；絶対温度T₀（K）のときの抵抗値（kΩ）

また、100～900℃の範囲で見たB定数のばらつきを、50個のデータの±3σがB定数の平均値に対して、どの程度のばらつきを有するかを下記式（2）により算出した。

$$B\text{定数のばらつき} (\%) = \pm 3\sigma / \text{平均値} \quad \dots (2)$$

以上の結果を表3～5に示す。また、各試料を組成別にプロットした3成分系状態図を図3に示す。各プロット近辺に付した数字は、100℃及び900℃の初期抵抗値である。

【0033】

【表3】

表3

		抵抗値 (kΩ)				B走数			初期のB走数の ばらつき (%)
		100°C	300°C	600°C	900°C	B100-300	B300-600	B600-900	
実施例1	初期	243.9	3.890	0.249	0.048	4123	4584	5588	2.0
	耐久後	377.8	4.884	0.258	0.049	4647	4902	5677	
実施例2	初期	342.4	5.155	0.303	0.056	4484	4723	5790	1.5
	耐久後	480.4	6.150	0.319	0.057	4657	4936	5891	
実施例3	初期	872.2	9.868	0.486	0.075	4789	5020	6359	1.0
	耐久後	697.3	8.468	0.452	0.073	4714	4886	6233	
実施例4	初期	813.1	10.53	0.549	0.085	4645	4924	6359	0.8
	耐久後	814.6	10.50	0.560	0.089	4651	4886	6275	
実施例5	初期	1423	17.03	0.807	0.113	4730	5084	6701	0.8
	耐久後	1325	16.04	0.790	0.114	4717	5020	6621	
実施例6	初期	1541	19.72	0.987	0.141	4658	4994	6635	0.8
	耐久後	1578	20.64	1.034	0.148	4635	4992	6644	
実施例7	初期	821.0	10.37	0.519	0.085	4672	4994	6182	0.8
	耐久後	800.0	9.738	0.504	0.084	4711	4938	6119	
実施例8	初期	19.56	0.396	0.035	0.013	4168	4034	3314	0.8
	耐久後	43.40	0.673	0.036	0.014	4453	4866	3378	
実施例9	初期	55.39	0.961	0.073	0.023	4330	4311	3958	0.7
	耐久後	93.83	1.422	0.074	0.023	4477	4927	4010	
実施例10	初期	78.24	1.322	0.094	0.027	4361	4407	4232	0.6
	耐久後	104.2	1.684	0.098	0.027	4408	4747	4337	
実施例11	初期	118.4	2.055	0.140	0.037	4332	4474	4587	0.6
	耐久後	114.5	1.993	0.138	0.036	4329	4448	4573	

【0034】

【表4】

表4

		抵抗値 (kΩ)				B定数			初期のB定数の ばらつき (%)
		100°C	300°C	600°C	900°C	B100-300	B300-600	B600-900	
実施例12	初期	906.2	11.41	0.594	0.101	4675	4910	6034	0.8
	耐久後	924.8	11.65	0.613	0.105	4675	4927	6026	
実施例13	初期	439.5	7.652	0.470	0.097	4329	4653	5391	0.5
	耐久後	383.6	7.234	0.461	0.097	4243	4589	5320	
実施例14	初期	296.2	4.707	0.301	0.073	4426	4583	4838	0.4
	耐久後	297.5	4.753	0.305	0.074	4421	4580	4846	
実施例15	初期	197.9	3.397	0.232	0.061	4344	4477	4577	0.3
	耐久後	194.1	3.373	0.230	0.060	4331	4474	4613	
実施例16	初期	132.1	2.548	0.179	0.048	4220	4430	4483	0.3
	耐久後	131.0	2.543	0.181	0.049	4212	4409	4472	
実施例17	初期	268.6	4.893	0.334	0.085	4280	4474	4668	0.3
	耐久後	264.5	4.793	0.330	0.085	4286	4460	4616	
実施例18	初期	153.1	3.381	0.260	0.072	4074	4276	4369	0.3
	耐久後	147.1	3.280	0.256	0.071	4064	4252	4359	
実施例19	初期	102.9	2.664	0.227	0.067	3904	4104	4182	0.3
	耐久後	94.63	2.553	0.223	0.066	3861	4065	4137	
実施例20	初期	117.1	2.878	0.239	0.070	3960	4150	4197	0.3
	耐久後	110.7	2.823	0.239	0.071	3921	4115	4163	
実施例21	初期	81.71	2.370	0.215	0.065	3784	4002	4073	0.3
	耐久後	74.93	2.268	0.211	0.065	3738	3959	4031	
実施例22	初期	59.31	1.872	0.177	0.055	3693	3936	3989	0.3
	耐久後	54.51	1.782	0.173	0.055	3655	3885	3946	

【0035】

【表5】

表5

		抵抗値 (kΩ)				B定数			初期のB定数の ばらつき (%)
		100°C	300°C	600°C	900°C	B100-300	B300-600	B600-900	
実施例23	初期	125.5	3.389	0.289	0.084	3860	4104	4204	0.3
	耐久後	110.3	3.152	0.280	0.083	3800	4037	4147	
実施例24	初期	261.4	5.974	0.455	0.124	4038	4295	4435	0.3
	耐久後	239.0	5.677	0.440	0.121	3997	4264	4405	
実施例25	初期	354.5	8.699	0.666	0.176	3962	4285	4551	0.3
	耐久後	320.6	8.178	0.641	0.171	3921	4246	4505	
実施例26	初期	4586	78.93	4.814	1.044	4341	4664	5218	0.4
	耐久後	1709	38.74	3.045	0.772	4046	4241	4683	
実施例27	初期	14.38	0.825	0.112	0.041	3055	3335	3410	0.3
	耐久後	12.58	0.762	0.108	0.040	2996	3263	3342	
実施例28	初期	1995	74.46	4.167	0.890	4495	4808	5271	0.4
	耐久後	2108	39.91	2.854	0.706	4239	4398	4771	
実施例29	初期	2573	59.20	4.692	1.196	4031	4227	4665	0.4
	耐久後	1004	29.92	3.001	0.893	3755	3834	4139	
実施例30	初期	124258	1614	56.86	8.649	4642	5579	6428	0.8
	耐久後	31152	424.9	21.86	4.715	4590	4947	5236	
実施例31	初期	90.52	4.063	0.465	0.151	3317	3613	3843	0.4
	耐久後	55.74	2.920	0.381	0.133	3152	3393	3608	
比較例1	初期	122679	97.49	1.004	0.075	7628	7630	8855	3.5
	耐久後	95942	90.00	1.023	0.076	7450	7466	8893	

【0036】

また、耐久性を調べるために、上記サーミスタ素子用を大気中、1000℃で150時間熱処理し、上記と同様にして耐久後抵抗値として測定し、B定数を算出し、表3～表5に併記した。

更に、上記熱処理後の抵抗変化率(%)を下記式(3)により求めた。

$$\text{抵抗変化率} = \{ (R_{T'} - R_T) / R_T \} \times 100 \quad \dots \quad (3)$$

R_T ; 热処理前の温度Tにおける抵抗値(kΩ)

$R_{T'}$; 热処理後の温度Tにおける抵抗値(kΩ)

また、上記抵抗変化率の温度換算値(℃)を下記式(4)により求めた。

$$\text{温度換算値} = [(B \times T) / \{ \ln (R_{T'} / R_T) \times T + B \}] - T \quad \dots \quad (4)$$

B ; 温度TにおけるB定数

以上の結果を表6に示す。

【0037】

【表6】

表6

	抵抗変化率(%)				温度換算値(℃)			
	100	300	600	900	100	300	600	900
実施例1	55	26	4	1	-13	-16	-6	-3
実施例2	40	19	5	2	-10	-13	-8	-4
実施例3	-20	-14	-7	-4	7	10	9	8
実施例4	0	0	2	5	0	0	-3	-10
実施例5	-7	-6	-2	0	2	4	2	0
実施例6	2	5	5	5	-1	-3	-7	-9
実施例7	-3	-6	-3	-1	1	4	4	2
実施例8	122	70	3	1	-25	-39	-6	-5
実施例9	69	48	2	0	-16	-28	-3	-2
実施例10	33	27	4	1	-9	-18	-7	-2
実施例11	-3	-3	-1	-1	1	2	2	3
実施例12	2	2	3	3	-1	-1	-5	-8
実施例13	-13	-5	-2	0	4	4	3	-1
実施例14	0	1	1	1	0	-1	-2	-3
実施例15	-2	-1	-1	-2	1	1	1	5
実施例16	-1	0	1	1	0	0	-2	-4
実施例17	-2	-2	-1	0	1	2	2	-1
実施例18	-4	-3	-2	-1	1	2	3	4
実施例19	-8	-4	-2	-1	3	3	4	2
実施例20	-5	-2	0	1	2	2	0	-4
実施例21	-8	-4	-2	-1	3	4	3	2
実施例22	-8	-5	-2	-1	3	4	4	2
実施例23	-12	-7	-3	-2	5	6	6	5
実施例24	-9	-5	-3	-2	3	4	6	7
実施例25	-10	-6	-4	-2	4	5	7	8
実施例26	-63	-51	-37	-26	35	55	72	85
実施例27	-13	-8	-3	-2	6	8	8	6
実施例28	-58	-46	-32	-21	29	46	58	64
実施例29	-61	-49	-36	-25	36	58	80	93
実施例30	-75	-74	-62	-45	47	91	130	146
実施例31	-38	-28	-18	-12	22	32	41	49
比較例1	-22	-8	2	1	5	3	-2	-2

【0038】

〔3〕実施例の効果

表1及び表2より、Sr、Y、Mn、Al、Fe、Si及びOを含有する実施例1～31は、ペロブスカイト型酸化物（YFeO₃又はYAlO₃）、ガーネ

ット型酸化物 ($Y_3Al_5O_{12}$ 又は $Y_3Al_2Fe_3O_{12}$) を含有していると共に、Sr-Al-O系酸化物及びSr-Fe-O系酸化物の少なくとも一方を含有していることが分かる。

実施例4のサーミスタ素子（サーミスタ焼結体）の粉末X線回折パターン（図6参照）からは、ペロブスカイト型構造の $YFeO_3$ とガーネット型構造の $Y_3Al_2Fe_3O_{12}$ とSr-Fe系酸化物、Siの酸化物の存在を確認することができる。ここで、実施例4のサーミスタ素子においてSr-Al系酸化物が生成されていることは、微量であるため粉末X線回折では検出することができないが、EDSによる面分析を行うことによってその存在を確認することができる。尚、本明細書では、EDSによるサーミスタ焼結体の面分析を行ったとき、Sr元素及びAl元素の平均濃度がその両元素を除く他の元素の平均濃度よりも多く検出されれば、「Sr-Al系酸化物の結晶相」を含有するものとみなしている。また、図4に示す実施例4の反射電子像から、このサーミスタ素子を構成するサーミスタ焼結体の結晶粒子は角状で、平均粒子径は $7\mu m$ 程度と大きいことが分かる。

更に、実施例18のサーミスタ素子（サーミスタ焼結体）の粉末X線回折パターン（図7参照）からは、ペロブスカイト型構造の YA_1O_3 とガーネット型構造の $Y_3Al_5O_{12}$ とSr-Al系酸化物、Siの酸化物の存在を確認することができる。尚、図5に示す実施例18の反射電子像から、このサーミスタ素子を構成するサーミスタ焼結体の結晶粒子は小さく、緻密に構成されていることが分かる。

また、表3～表5より、実施例1～31は、Ti元素を含有しないサーミスタ素子であるため、初期特性が比較例1と比べてB定数が極めて小さく、更に揮発し易いCr元素を含有しないことからB定数のばらつきが比較例1と比べて小さいことが分かる。このようにTi元素、Cr元素を含有せず、ペロブスカイト型酸化物、ガーネット型酸化物の結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有する実施例1～31のサーミスタ素子は、比較例1のそれよりもB定数が小さく、且つ特性ばらつきが小さいため、優れた特性を有していることが分かる。

【0039】

表6より、実施例1及び2は、 $z < 0.275$ であるため、また、実施例8～10、26、28、29及び30は、x及びyが上記の好ましい範囲外であるため、更には、実施例31は、 $1 - y - z < 0.025$ であるため、抵抗変化率及び温度換算値とともにやや大きくなり、熱履歴に対してやや不安定な特性を示した。

一方、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、 $1 - y - z \geq 0.025$ の範囲で組成比を変えて得られる実施例3～7、11～25及び27は、100、300、600及び900°Cにおける温度換算値は全て10°C以内であり、広い温度範囲において優れた温度検知性能を有することが分かる。特に、 $0.126 \leq x \leq 0.166$ 、 $0.126 \leq y \leq 0.166$ 、 $z \geq 0.494$ 、 $1 - y - z \geq 0.080$ であり、且つA1/(A1+F_e)比の高い実施例13～15及び17～25は、100°Cにおける抵抗値が500kΩ以下、且つ900°Cにおける抵抗値が50Ω以上と小さくなり過ぎることなく、更に、温度換算値が全て8°C以内であり、より優れた性能を有することが分かる。このように、特定の構成元素の割合を所定範囲内に設定することで、優れた温度検知性能をもたらすサーミスタ素子を提供可能なことが分かる。

【0040】

【発明の効果】

本発明のサーミスタ素子用焼結体によれば、所定の元素(Y、Sr、Fe、Mn、Al、Si及びO)を含有する焼結体は、ペロブスカイト型酸化物、ガーネット型酸化物の結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有することで、広い温度範囲において優れた温度検知性能を發揮することができ、熱履歴に対する抵抗変化を小さくすることができます。

また、構成元素を、更に限定された範囲内に設定することにより、従来(300°C以上)よりも低い温度(300°C未満、100°C付近まで)で使用可能で、熱履歴に対する抵抗変化が小さいサーミスタ素子用焼結体とすることができます。

本発明のサーミスタ素子用焼結体の製造方法によれば、ペロブスカイト型酸化

物、ガーネット型酸化物の結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を効率良く製造することができる。

本発明のサーミスタ素子用焼結体を用いて得られる温度センサによれば、広い温度範囲において優れた温度検知性能を有するものとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

サーミスタ素子の一例を示す概略説明図である。

【図2】

温度センサの一例を示す概略説明図である。

【図3】

実施例1～3のサーミスタ素子用焼結体の組成を3成分系状態図の形態で示す。中心から左下に向かってFeのモル数を、右下に向かってAlのモル数を、上に向かってSr又はMnのモル数を示す。

【図4】

実施例4で得られた焼結体の組織のSEM像（反射電子像）を示す説明図である。

【図5】

実施例18で得られた焼結体の組織のSEM像（反射電子像）を示す説明図である。

【図6】

実施例4で得られた焼結体の粉末X線回折パターンを示す説明図である。

【図7】

実施例18で得られた焼結体の粉末X線回折パターンを示す説明図である。

【符号の説明】

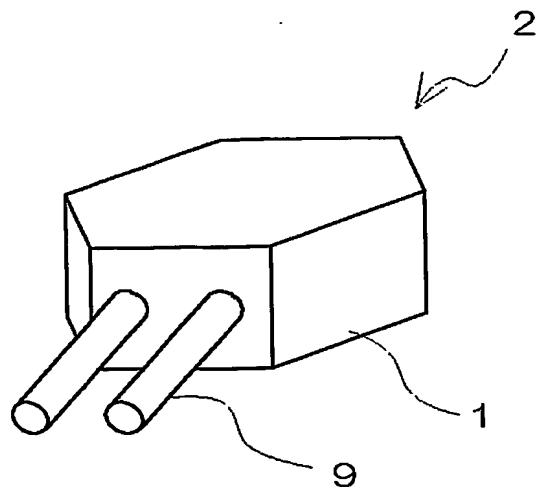
1；サーミスタ素子用焼結体、2；サーミスタ素子、3；金属チューブ、3a；金属チューブの先端側、3b；金属チューブの基端側、4；フランジ、4a；フランジの基端側、5；ナット、5a；六角ナット部、5b；ネジ部、6；継手、7；シーズ芯線、8；シーズ、8a；シーズの先端側、8b；シーズの基端側

、9；電極、10；酸素濃度低下抑制用ペレット、11；セメント、12；かしめ端子、13；リード線、14；補助リング。

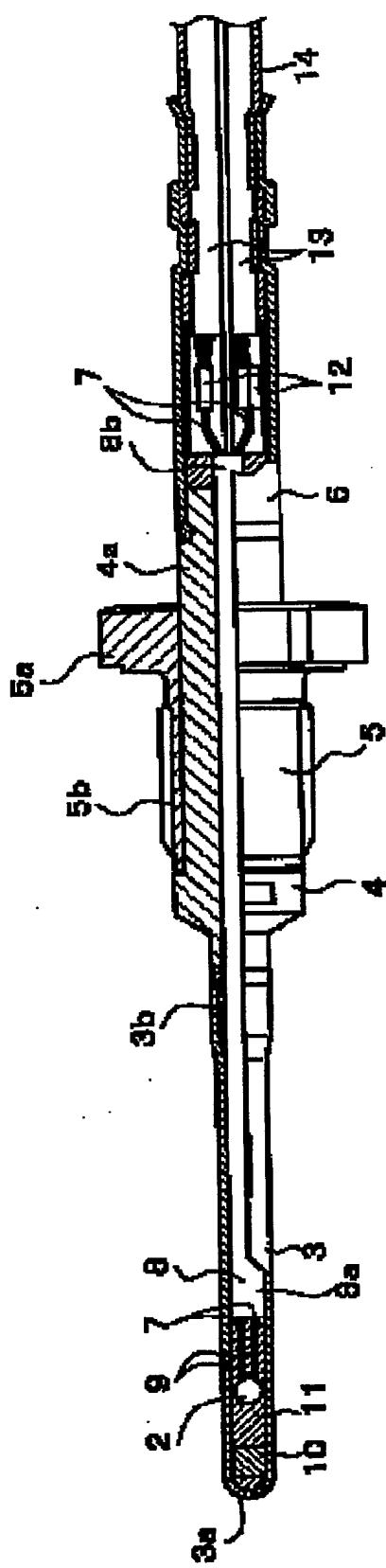
【書類名】

図面

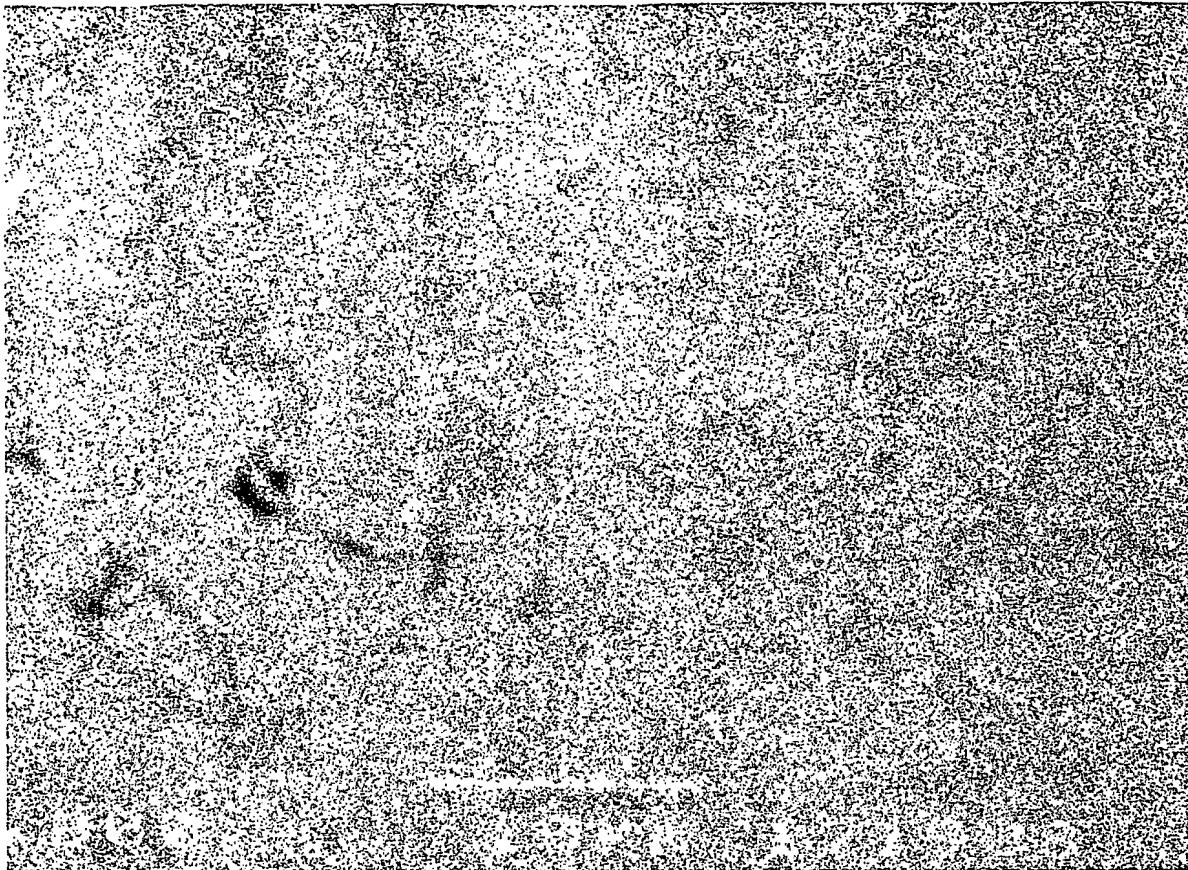
【図1】



【図2】



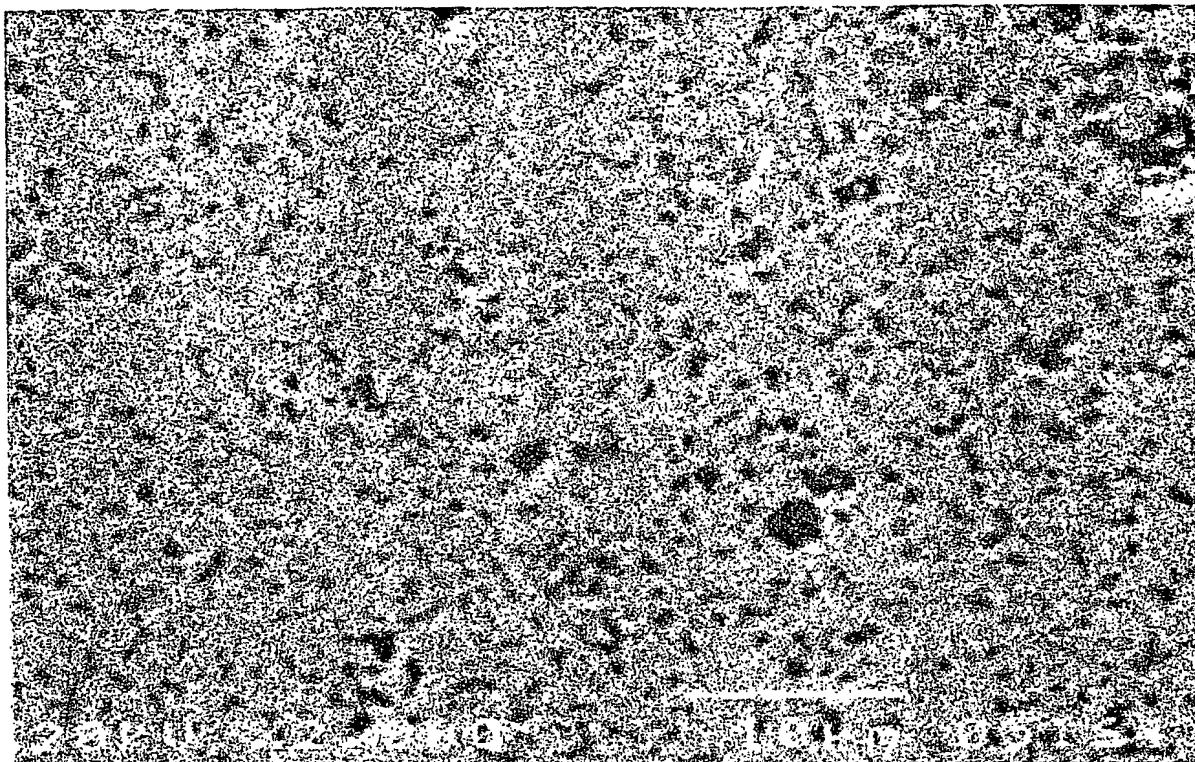
【図4】



BEST AVAILABLE COPY

出証特2003-3059214

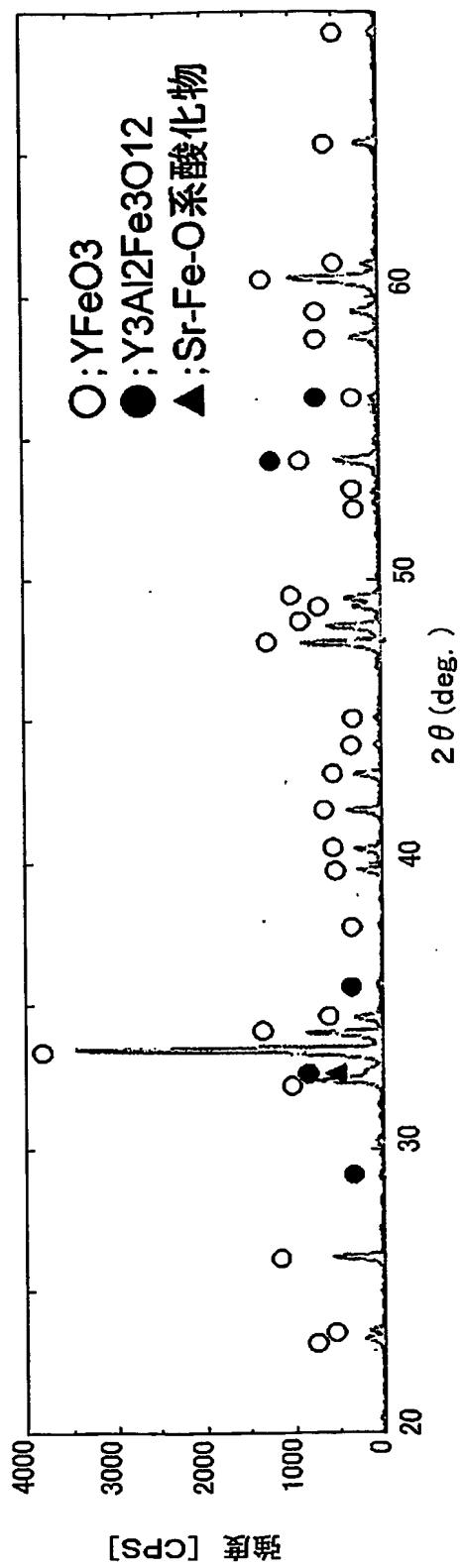
【図5】



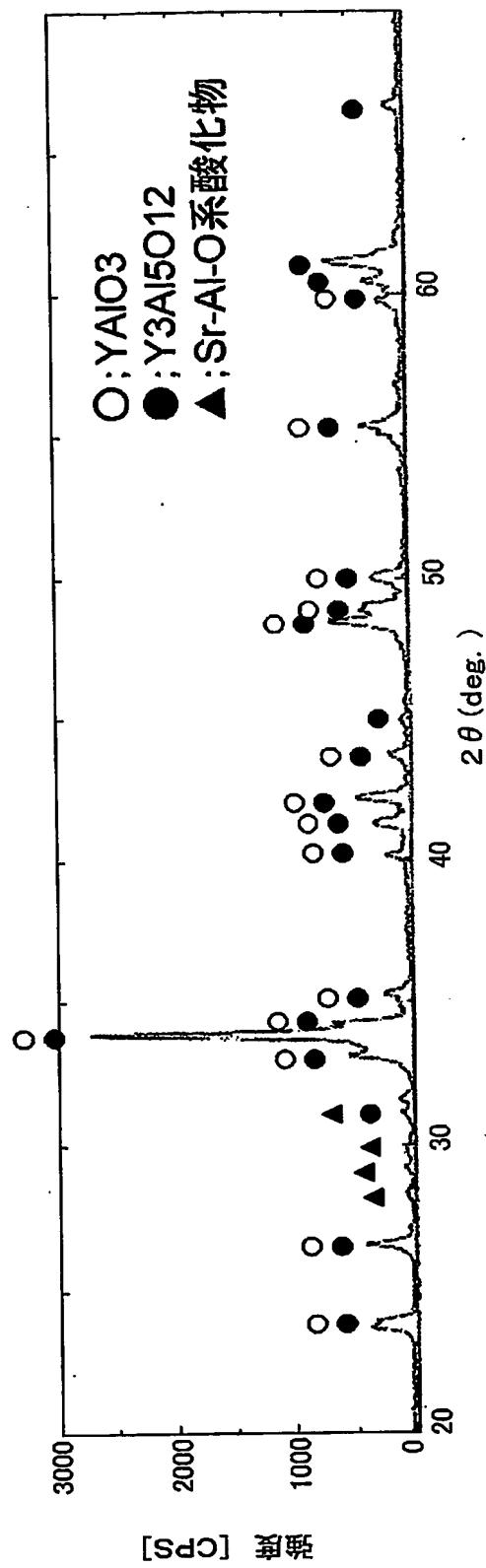
BEST AVAILABLE COPY

出証特2003-3059214

【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 100～1000℃程度の広い温度範囲において優れた温度検知性能を有し、熱履歴の前後において抵抗値の変化の小さいサーミスタ素子用焼結体及びその製造方法並びに温度センサを提供する。

【解決手段】 本発明のサーミスタ素子用焼結体は、Sr、Y、Mn、Al、Fe、Si及びOを含有するサーミスタ素子用焼結体であって、ペロブスカイト型酸化物、ガーネット型酸化物の各結晶相が含有されると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有する。粉末X線回折による測定から、上記ペロブスカイト型酸化物の結晶相は、 $YFeO_3$ 及び／又は $YAlO_3$ として同定され、上記ガーネット型酸化物の結晶相は、 $Y_3Al_5O_12$ 及び／又は $Y_3Al_2Fe_3O_12$ として同定される。

【選択図】 図3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-334312
受付番号	50201741459
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成14年11月21日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094190

【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目7番26号 热田大同生命ビル2階

【氏名又は名称】 小島 清路

【選任した代理人】

【識別番号】 100111752

【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目7番26号 热田大同生命ビル2階

【氏名又は名称】 谷口 直也

次頁無

特願 2002-334312

出願人履歴情報

識別番号 [000004547]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
氏 名 日本特殊陶業株式会社